ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СУЛЬФОНИРОВАННОЙ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ: ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Нурмонов С.Э.[1],

Асранова У.Х.[2]

[1]Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан,

nurmonov_se@mail.ru

[2]Андижанский машиностроительный институт, Андижан, Узбекистан,

asranovaumida23@gmail.com

Введение. *Традиционные целлюлозные реагенты (карбоксиметилцеллюлоза – КМЦ, полианионная целлюлоза – ПАЦ) подвержены интенсивной термодеструкции при температурах выше 120–130 °C, что делает их непригодными для бурения глубоких высокотемпературных скважин [1, 2]. Введение сульфогрупп в целлюлозную матрицу является перспективным методом повышения термической стабильности за счёт электроноакцепторного эффекта и стерической защиты гликозидных связей [3, 4]. Однако количественная оценка термостабилизирующего действия сульфогрупп для хлопковой целлюлозы Узбекистана ранее не проводилась [5].*

Introduction. *Traditional cellulose reagents (carboxymethylcellulose - KMS, polyanionic cellulose - PAC) are subject to intensive thermal destruction at temperatures above 120-130 °C, making them unsuitable for drilling deep high-temperature wells. The introduction of sulfo groups into the cellulose matrix is a promising method for increasing thermal stability due to the*

electroacceptor effect and steric protection of glycosidic bonds. However, a quantitative assessment of the thermostabilizing effect of sulfo groups for Uzbek cotton cellulose has not been conducted previously.

Ключевые слова: *сульфонированная целлюлоза, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, энергия активации, термостабильность, HPHT.*

Keywords: *sulfonated cellulose, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, activation energy, thermostability, HPHT.*

Цель работы – количественная оценка термической стабильности синтезированной сульфонированной хлопковой целлюлозы (SCel) в сравнении с исходной целлюлозой и технической КМЦ, а также установление энергетических параметров процесса термической деструкции.

Методология. Исследования проводили на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли в динамической атмосфере азота (расход 50 мл/мин) в диапазоне температур 30–700 °C при скорости нагрева 10 °C/мин в соответствии с ГОСТ Р 56721–2015 [6]. Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на приборе NETZSCH DSC 214 Polyma в герметичных алюминиевых тиглях с проколотой крышкой (скорость нагрева 10 °C/мин, интервал 30–400 °C, атмосфера азота) по ГОСТ Р 55134–2012 [7]. Эффективную энергию активации (E_a) термической деструкции рассчитывали методом Киссинджера на основе серии измерений при разных скоростях нагрева (5, 10, 15, 20 °C/мин) [8]. Образцы: исходная хлопковая целлюлоза, техническая КМЦ,

синтезированная SCel (DS = 0,42, Mw = 135 кДа). Масса навески для ТГА – 10±2 мг, для ДСК – 5±1 мг.

Результаты. На кривых ТГА (рисунок не приводится) установлено, что температура начала разложения (потеря 5 % массы, T_5%) для SCel составляет 265±5 °C, что на 50 °C выше, чем у КМЦ (215±5 °C), и на 40 °C ниже, чем у исходной целлюлозы (305±5 °C). Температура максимальной скорости деструкции (T_{max}) для SCel – 315±4 °C (КМЦ – 288±4 °C, целлюлоза – 342±3 °C). Массовая потеря на главной стадии разложения: SCel – 65 %, КМЦ – 70 %, целлюлоза – 75 %. Остаток при 600 °C: SCel – 20,5±0,8 %, КМЦ – 25,0±1,0 %, целлюлоза – 12,5±0,5 %. Повышенный остаток у SCel указывает на частичную карбонизацию, характерную для сульфосодержащих полимеров.

Данные ДСК (таблица 1) показали, что экзотермический пик разложения SCel смещён в область более высоких температур по сравнению с КМЦ: температура начала экзотермического эффекта (T_{onset}) для SCel – 270±5 °C (КМЦ – 230±5 °C), температура максимума пика (T_{peak}) – 320±4 °C (КМЦ – 295±4 °C). Эффективная энергия активации термической деструкции SCel, рассчитанная методом Киссинджера, составляет 175±9 кДж/моль, что на 20 % выше, чем у КМЦ (145±8 кДж/моль), и лишь незначительно ниже, чем у чистой целлюлозы (185±10 кДж/моль). Общая энтальпия разложения (ΔH) для SCel – – 250±15 Дж/г, для КМЦ – –320±20 Дж/г, что свидетельствует об изменении механизма деструкции в сторону частичной карбонизации.

Таблица 1. Термические характеристики исследованных образцов

Образец	T_5%, °C	T_{max}, °C	T_{peak} (ДСК), °C	E_a, кДж/моль	ΔH, Дж/г	Остаток при 600 °C, %
Целлюлоза	305±5	342±3	345±3	185±10	– 280±15	12,5±0,5
КМЦ (техн.)	215±5	288±4	295±4	145±8	– 320±20	25,0±1,0
SCel (DS=0,42)	265±5	315±4	320±4	175±9	– 250±15	20,5±0,8

Заключение. Проведённое ТГА/ДСК-исследование доказало, что сульфонирование хлопковой целлюлозы приводит к значительному повышению её термической стабильности по сравнению с традиционной КМЦ. Температура начала разложения SCel на 50 °C выше, а энергия активации термической деструкции на 20 % выше, чем у КМЦ. Выявленный термостабилизирующий эффект обусловлен синергией электроноакцепторного действия сульфогруппы (стабилизация гликозидной связи) и стерической гидратационной защиты полимерной цепи. Полученные результаты количественно обосновывают пригодность SCel для эксплуатации в составе буровых растворов при температурах до 170 °C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bourgoyne A.T., Millheim K.K., Chenevert M.E., Young F.S. Applied drilling engineering. – Richardson: Society of Petroleum Engineers, 1986. – 502 p.

2. Fink J. Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids. – 3rd ed. – Oxford: Gulf Professional Publishing, 2021. – 844 p.

3. Cai J., Zhang L., Liu Y. Effects of sulfonation on the thermal and chemical stability of cellulose derivatives // Macromolecular Bioscience. – 2005. – Vol. 5, No. 6. – P. 539–548.

4. Li Y., Zhang S., Liu Y. Sulfonated cellulose derivatives as high-performance additives for HPHT drilling fluids // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2018. – Vol. 166. – P. 450–459.

5. Zhang S., Wang L., Chen X. High-performance sulfonated starch and cellulose derivatives for HPHT filtration control // Fuel. – 2023. – Vol. 332. – Art. 126154.

6. ГОСТ Р 56721–2015. Пластмассы. Термогравиметрия полимеров. Общие принципы. – М.: Стандартинформ, 2016. – 12 с.

7. ГОСТ Р 55134–2012. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия. Ч. 1. Общие принципы. – М.: Стандартинформ, 2013. – 22 с.

8. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // Analytical Chemistry. – 1957. – Vol. 29, No. 11. – P. 1702–1706.